

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-289910

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl. B01J 29/46
B01D 53/86
B01D 53/94

(21)Application number : 06-092033 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD
NISSAN MOTOR CO LTD
(22)Date of filing : 28.04.1994 (72)Inventor : KANO YASUhide
KAWASHIMA YOSHIMI
KATSUNO TAKASHI
AKAMA HIROSHI
MASUDA GOJI
KANESAKA HIROYUKI

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for purifying exhaust gas effectively acting even within a lean burn region wherein the air/fuel ratio of an internal combustion engine such as a car engine is low and excellent in heat resistance and durability even when the catalyst is used for a long time at high temp.

CONSTITUTION: In a catalyst for purifying exhaust gas obtained by further adding at least one kind of a metal component selected from a group consisting of alkali metal, alkaline earth metal and rare earth metal to a catalyst obtained by adding a copper(Cu) component and a phosphorous(P) component to inorg. matter based on crystalline aluminosilicate, the contents of Cu and P are respectively set to 4-15wt.% and 0.01-1.7wt.% with respect to crystalline aluminosilicate from which adsorbed water is removed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-289910

(43)公開日 平成7年(1995)11月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/46	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B	
			1 0 2 B	
		審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)		最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-92033	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)4月28日	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
		(72)発明者	狩野 保英 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	河島 義実 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74)代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外8名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 自動車エンジン等内燃機関の空燃比が希薄燃焼(リーン・バーン)領域であっても有効に作用し、しかも高温で長時間使用しても耐熱性及び耐久性に優れた排ガス浄化用触媒を提供すること。

【構成】 結晶性アルミノケイ酸塩を主成分とする無機物に、銅(Cu)成分及びリン(P)成分を含有してなる触媒体に、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属成分を含有させてなる排ガス浄化用触媒において、Cu及びPの含有量が吸着した水を除いた状態の前記結晶性アルミノケイ酸塩に対して、それぞれ4~15重量%及び0.01~1.7重量%の範囲であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性アルミノケイ酸塩を主成分とする無機物に、銅（Cu）成分及びリン（P）成分を含有してなる触媒体に、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属成分を含有させてなる排ガス浄化用触媒において、Cu及びPの含有量が吸着した水を除いた状態の前記結晶性アルミノケイ酸塩に対して、それぞれ4～15重量%及び0.01～1.7重量%の範囲であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属成分がリチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、セリウム（Ce）及びランタン（La）であることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 PとCuとの比〔P/Cu（モル比）〕が0を超えて0.5以下であることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ce及びLaから成る群から選ばれた少なくとも1種の金属成分の含有量が吸着した水を除いた状態の結晶性アルミノケイ酸塩に対して0.01～4重量%の範囲であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス浄化用触媒に関し、特に、自動車エンジン等の内燃機関の空燃比が希薄燃焼（リーン・バーン）領域であっても有効に作用し、しかも高温で長時間使用しても耐熱性及び耐久性に優れた排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒としては、一般に活性アルミナにPd、Pt及びRh等の貴金属成分を担持したものが使用されている。この触媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NOx）を一度に除去することができることから、3元触媒と呼ばれている。

【0003】 しかしながら、この触媒は内燃機関を理論空燃比（ストイキ）近傍の条件で運転した場合にのみ有効であり、酸素の含有率が多く、より燃費の良好なリーン条件で内燃機関を運転した場合には、十分なNOx除去性能が得られないという欠点があった。

【0004】 このようなリーン条件において、NOxを除去するには、金属イオン交換担持ゼオライトからなる触媒が有効であることが知られている〔例えば、岩本、小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」予稿集、p71（1990）〕。特に、Cuをイオン交換法でゼ

オライトに担持したCu-ゼオライト系触媒は高いガス空間速度（GHSV）や比較的幅広い温度範囲において優れた性能を示す。

【0005】 しかしながら、この触媒は600℃以上の高温に曝されると、急激に熱劣化を起し、長時間の使用には耐えられず、実用化には至っていない。上記触媒が高温に曝された際の活性劣化の主原因は、ゼオライト中のイオン交換サイトに保持されたCuイオンが熱によって移動し、シンタリングを起こすためであると考えられている。このため、種々の添加物によってCuイオンを安定化する方法が精力的に研究、提案されているが、未だ十分な結果を得ているとは言い難い。

【0006】 特開平3-131345号公報には、ゼオライトにCuとCa、Sr及びBaから成る群から選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属とを担持させた耐久性の高い触媒が提案されている。この特許公報によれば、これらのアルカリ土類金属のうち、特にBaはその添加によって活性成分のCu含有量が少なくなるにもかかわらず、触媒耐久性の向上効果が著しいことが示されている。また、CaについてはCu含有量を低下することなく、触媒の耐久性を高めることができるとされている。

【0007】 特開平3-202157号公報には、ゼオライトにCuとアルカリ土類金属の1種以上と希土類金属の1種以上とを担持させた耐久性の高い触媒が提案されている。この公報の触媒活性評価の条件は、上記特開平3-131345号公報と同一であるので、各種添加金属の効果を比較すると、上記公報で効果の著しいBaの添加は、この公報ではむしろ逆効果とされている。またこの公報は、上記特開平3-131345号公報を改良したものと解釈されるが、実際に最も高い性能を示す触媒は、上記公報中のCuとCaを複合担持した触媒となっており、アルカリ土類金属と希土類金属とを複合担持させた効果については不明確である。

【0008】 また、特開平3-135437号公報には、ゼオライトにCuと、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、V（バナジウム）、Mn（マンガン）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）、Cr（クロム）、Ti（チタン）、Nb（ネオビウム）から成る群から選ばれた少なくとも1種の原子価可変金属を担持させた耐久性の高い触媒が提案されている。この公報の触媒活性評価の条件は、上記2公報（特開平3-131345号公報、特開平3-202157号公報）の条件とほとんど同等である。

【0009】 しかしながら、この公報の触媒の劣化処理条件は、上記2公報の条件より緩和されているが、比較例触媒の性能を比較すると、むしろこの公報における処理の方が厳しい結果となっているため、公報中の実施例の触媒の性能レベル及び原子価可変金属の添加効果については不明確である。

【0010】以上説明したように、Cu-ゼオライト系触媒にアルカリ土類金属、希土類金属、又は原子価可変金属を単純に添加担持させる方法によっては、真に触媒の耐久性の向上が図れるか否かについては不明確である。上記した触媒以外にも、例えば特開平4-4045号公報に見られるように数多くの成分を添加した触媒が提案されているが、この触媒では触媒の耐熱性及び耐久性の向上に著しい効果が期待させるか否かについては明確でない。

【0011】このため、本発明者らは各種成分の添加効果に関してより広範囲にかつ詳細に鋭意研究した結果、B、P、Sb、Biといった一連の成分に着目し、これらの成分の添加量及びCuとの比率を特定の範囲に調整することにより、耐熱性及び耐久性を著しく向上させた触媒を提案した（特開平5-170325号公報等）。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に係る触媒によっても、自動車排気ガスのようなより厳しい環境では、必ずしも触媒の耐熱性及び耐久性は十分とは言えず、更に優れた触媒の開発が望まれていた。従って本発明は、高温で長時間使用しても劣化が少なく、耐熱性及び耐久性に優れた触媒を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、結晶性アルミノケイ酸塩を主成分とする無機物に、銅（Cu）成分及びリン（P）成分を含有してなる触媒体に、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属成分を含有させてなる排ガス浄化用触媒において、CuとPとを特定の範囲に限定した場合には、高温で長時間使用しても劣化が少なく、耐熱性及び耐久性に優れた触媒を得られることを見だし、本発明に到達した。

【0014】本発明の上記の目的は、結晶性アルミノケイ酸塩を主成分とする無機物に、銅（Cu）成分及びリン（P）成分を含有してなる触媒体に、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属成分を含有させてなる排ガス浄化用触媒において、Cu及びPの含有量が吸着した水を除いた状態の前記結晶性アルミノケイ酸塩に対して、それぞれ4～15重量%及び0.01～1.7重量%の範囲であることを特徴とする排ガス浄化用触媒により達成された。以下、本発明について更に詳細に説明する。

【0015】Cu-ゼオライト系触媒は、リーン領域においても効率良くNO_xを除去することができるが、600℃以上の温度に曝されると、活性成分であるCuがシタリングするため短時間で劣化してしまう。このCuのシタリングには2つの因子が考えられる。1つは

Cu自信のシタリングの容易さであり、もう1つはゼオライト担体のCu保持力である。前者に関しては、Cu自体の安定性が必要となる。後者に関しては、ゼオライトの脱アルミニウム現象によりCuを保持するサイト（イオン交換サイト）が崩壊するので、ゼオライト骨格中のアルミニウムの安定化が重要となる。

【0016】本発明の排ガス浄化用触媒は、P成分とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属成分とを組み合わせることによって、上記Cuイオン及びゼオライトのイオン交換サイトの安定化を効率よく実現していると考えられる。即ち、P成分は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ce及びLaなどの金属成分と互いに共存して相互作用することによって著しい効果を発揮する。

【0017】上記の詳細な機構は明らかではないが、P成分のみならず、Ca、Mg、Sr等の成分もゼオライトの脱アルミニウムを抑制する効果を併せ持つ。更に、特筆すべき効果としてP成分にはCu成分と強く相互作用して安定化する効果があるが、その相互作用が強すぎると触媒活性が低下してしまう。Ca、Mg、Sr等の成分は、Cu成分とP成分との相互作用を適度な強度にすることができ、その結果Cu成分の熱安定性と触媒活性の両立が図られるものと考えられる。このような効果を得るには成分の量及び比率が重要なパラメーターであり、本発明の特徴はP成分とCa、Mg、Sr等の成分との相互作用効果とその適切なパラメーターの範囲を見出したことにある。

【0018】本発明において用いられる結晶性アルミノケイ酸塩とは、ゼオライトであって、公知のゼオライトの中から適宜選択して使用することができるが、特にペンタシル型のものが有効である。このようなゼオライトとしては、例えばモルデナイト、フェリエライト、ZSM-5、ZSM-11等が挙げられ、これらの中でもSiO₂/Al₂O₃のモル比が20～60の範囲であることが好ましい。SiO₂/Al₂O₃のモル比が20未満になると、脱アルミニウム現象が起こり易く、熱安定性が十分でないため触媒耐久性が低くなる。逆に、モル比が60を超えるとゼオライトへの活性金属成分の担持量が少なくなつて触媒活性が不十分となる。またゼオライトは、水熱処理、再合成などによって結晶性を良くしたり、安定化するとより耐久性の高い触媒が得られる。

【0019】本発明においては、P成分の含有量は、吸着した水を除いた状態の結晶性アルミノケイ酸塩に対して、0.01～1.7重量%の範囲であり、またCa、Mg及びSr等から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属成分の含有量は0.01～4重量%の範囲である。これらの含有量が0.01重量%未満になると本発明の効果が十分に得られず、逆に双方の成分の含有量が

上記範囲、即ち、P成分が1.7重量%、及びCa、Mg、Sr等の金属成分が4重量%を超えて過剰になると、P成分によってCuが過剰安定化することによるCuの不活性化、又はCa、Mg及びSr等の金属成分によってCuの被覆効果によると考えられる触媒活性の低下が起こる。P成分によるCuの過剰安定化を抑えながら、P成分の効果を最大限に引き出すためには、P/Cu（モル比）を制御することも重要であり、本発明の場合においては0.5を超えるとCuの不活性化が顕著になって、触媒活性の低下を引き起こす。

【0020】P成分又はCa、Mg、Sr等の金属成分の原料としては、硝酸塩、無機酸塩、酸化物、有機酸塩、塩化物、炭酸塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等の各種化合物を使用することができる。これらの成分をゼオライトに担持、含浸させる方法としては、特別な方法に限定されず、公知のイオン交換法、含浸法及び混練法等の種々の方法を使用することができ、更には物理的に塩を混合する等の各種の方法を使用することができ

る。

【0021】ゼオライトに対するCuの担持量は、吸着水を除いた状態の結晶性アルミナケイ酸塩に対して4～15重量%の範囲である。Cuの担持量が4重量%未満になると、活性成分の量が十分でなく、逆に15重量%を超えると触媒表面に余り出る酸化銅(CuO)が過剰となってゼオライトの細孔閉塞を引き起こすなどの悪影響が生じる。

【0022】Cuの原料は、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、アンミン錯化合物等各種のものを使用することができ、その担持方法としては、特別な方法に限定されず、イオン交換法や含浸法等の一般的な方法が用いられる。また、ゼオライトに対するCu成分、P成分、又はCa、Mg、Sr等の金属成分の担持順序に関しては、特に規定されず、数種類の成分を一度に添加しても良い。

【0023】本発明の触媒の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用する事が好ましく、ハニカム状の各種基材に触媒粉末を塗布して用いられる。このハニカム材料としては、一般にコーゼライト質のものが多く用いられるが、金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用として用いる場合に極めて有利である。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0025】実施例1

SiO₂/Al₂O₃モル比が約30のH型ZSM-5ゼオライト粉末、オルトリン酸(H₃PO₄)を含有した水溶液に含浸し、吸着水を除いた状態のゼオライト粉

に対してP成分を0.42重量%担持させた。得られたP成分含有ゼオライト粉末を、酢酸銅水溶液中で攪拌し、イオン交換法によってCu成分を担持した後、120℃で8時間以上乾燥した。得られた乾燥粉末を、酢酸カルシウム水溶液に含浸し、吸着水を除いた状態のゼオライト粉に対してCaを1.1重量%担持した後、150℃で8時間以上乾燥した。

【0026】得られた粉末を電気炉により大気中550℃で2時間焼成してCu、P及びCa成分を含有するZSM-5触媒粉末を得た。この触媒中のCu担持量(Cuとして)5.2重量%であった。この触媒を次のように表記する。

Cu(5.2)-P(0.42)-Ca(1.1)/ZSM-5 (P/Cu=0.17)

【0027】この触媒粉末2250gを、シリカゾル（固形分20%）1250g及び水1500gと共にボールミルポットに入れ、4時間粉碎してスラリーを得た。このスラリーを1平方インチ断面当たり約300個の流路を持つコーゼライト製のハニカム（容量0.7L）に塗布し、熱風乾燥器中、120℃で1時間乾燥した後、400℃で1時間焼成し、実施例1の触媒(1)を得た。この時の触媒粉末の塗布量は170g/Lであった。

【0028】実施例2

実施例1と同じH型ZSM-5ゼオライトを、硝酸カルシウム水溶液中で8時間攪拌し、イオン交換法によりCaを0.72重量%担持した後、乾燥器中150℃で24時間乾燥した。次いで、P原料をピロリン酸ナトリウム(Na₄P₂O₇)に代えて実施例1と全く同様にしてPを0.012重量%担持した後、Cuを同様に担持し、次の触媒粉末を得た。以下実施例1と全く同様にして、次のように表示されるハニカム触媒(2)を得た。

Cu(4.2)-P(0.012)-Ca(0.72)/ZSM-5 (P/Cu=0.006)

【0029】実施例3

Pの添加量を0.83重量%とした他は、実施例1と全く同様にして次のように表示されるハニカム触媒(3)を得た。

Cu(5.7)-P(0.83)-Ca(1.08)/ZSM-5 (P/Cu=0.30)

【0030】実施例4

Pの添加量を1.66重量%とし、実施例1と全く同様にしてCu成分、Ca成分をゼオライトに担持した後、更に酢酸銅水溶液に含浸させることによりCu成分の担持量を6.9重量%とした他は、実施例1と全く同様にして次のように表示されるハニカム触媒(4)を得た。

Cu(6.9)-P(1.66)-Ca(1.01)/ZSM-5 (P/Cu=0.49)

【0031】実施例5

Pの添加量を0.54重量%とし、実施例4と全く同様

にしてCu成分、Ca成分をゼオライトに担持したハニカム触媒(5)を得た。本実施例では、Cu成分の担持量を14.8重量%、Ca成分の担持量を3.89重量%に増加させた。

$\text{Cu} (14.8) - \text{P} (0.54) - \text{Ca} (3.89) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.075)$

【0032】実施例6

Pの添加量を0.45重量%とした他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(6)を得た。本実施例では、Ca成分の担持量を0.012重量%とした。

$\text{Cu} (5.4) - \text{P} (0.45) - \text{Ca} (0.012) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.17)$

【0033】実施例7

酢酸カルシウムの代わりに酢酸マグネシウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(7)を得た。

$\text{Cu} (5.3) - \text{P} (0.41) - \text{Ca} (1.23) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0034】実施例8

酢酸カルシウムの代わりに硝酸リチウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(8)を得た。

$\text{Cu} (4.8) - \text{P} (0.38) - \text{Li} (0.87) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0035】実施例9

酢酸カルシウムの代わりに硝酸ストロンチウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(9)を得た。

$\text{Cu} (4.8) - \text{P} (0.38) - \text{Sr} (1.1) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.17)$

【0036】実施例10

酢酸カルシウムの代わりに酢酸カリウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(10)を得た。

$\text{Cu} (5.0) - \text{P} (0.38) - \text{K} (0.68) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0037】実施例11

酢酸カルシウムの代わりに酢酸バリウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(11)を得た。

$\text{Cu} (5.1) - \text{P} (0.41) - \text{Ba} (0.12) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0038】実施例12

酢酸カルシウムの代わりに硝酸セシウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(12)を得た。

$\text{Cu} (5.2) - \text{P} (0.40) - \text{Cs} (0.24) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0039】実施例13

酢酸カルシウムの代わりに硝酸セリウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(13)を得た。

$\text{Cu} (5.0) - \text{P} (0.38) - \text{Ce} (1.43) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0040】実施例14

酢酸カルシウムの代わりに硝酸ランタンを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(14)を得た。

$\text{Cu} (5.3) - \text{P} (0.38) - \text{La} (0.97) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.15)$

【0041】実施例15

酢酸カルシウムの代わりに硝酸ナトリウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(15)を得た。

$\text{Cu} (5.4) - \text{P} (0.36) - \text{Na} (0.44) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.14)$

【0042】実施例16

酢酸カルシウムの代わりに硝酸ルビジウムを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(16)を得た。

$\text{Cu} (5.3) - \text{P} (0.35) - \text{Rb} (0.32) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.14)$

【0043】実施例17

酢酸カルシウム水溶液の代わりに酢酸カルシウム及び酢酸マグネシウムの混合水溶液を用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(17)を得た。

$\text{Cu} (5.0) - \text{P} (0.4) - \text{Ca} (0.31) \cdot \text{Mg} (0.2) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0044】実施例18

酢酸カルシウム及び酢酸マグネシウムの混合水溶液に更に硝酸ストロンチウムを加え、3成分とした混合水溶液を用いた他は、実施例17と全く同様にしてハニカム触媒(18)を得た。

$\text{Cu} (4.6) - \text{P} (0.35) - \text{Ca} (0.25) \cdot \text{Mg} (0.17) \cdot \text{Sr} (0.12) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.16)$

【0045】実施例19

硝酸ストロンチウムに代えて酢酸バリウムを用いた他は、実施例18と全く同様にしてハニカム触媒(19)を得た。

$\text{Cu} (4.5) - \text{P} (0.32) - \text{Ca} (0.25) \cdot \text{Mg} (0.22) \cdot \text{Ba} (0.07) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.15)$

【0046】実施例20

硝酸ストロンチウムに代えて硝酸セシウムを用いた他は、実施例18と全く同様にしてハニカム触媒(20)を得た。

$\text{Cu} (5.0) - \text{P} (0.41) - \text{Ca} (0.22) \cdot \text{Mg} (0.27) \cdot \text{Cs} (0.11) / \text{ZSM-5} (\text{P}/\text{Cu}=0.17)$

【0047】実施例21

硝酸ストロンチウムに代えて硝酸ランタンを用いた他は、実施例18と全く同様にしてハニカム触媒(21)を得た。

$\text{Cu} (5.1) - \text{P} (0.38) - \text{Ca} (0.26) \cdot \text{Mg} (0.2) \cdot \text{La} (0.36) / \text{ZSM-5} (\text{P}/$

$\text{Cu} = 0.15$

【0048】実施例22

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約30のH型ZSM-5ゼオライトに代えて $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約34のH型モルデナイトを用いた他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(22)を得た。

$\text{Cu} (5.5) - \text{P} (0.44) - \text{Ca} (0.9) / \text{モルデナイト} (P/\text{Cu} = 0.16)$

【0049】比較例1

実施例1で用いたH型ZSM-5を、酢酸銅水溶液中で12時間攪拌し、イオン交換法によってCuを担持した後、乾燥器中120℃で8時間以上乾燥、焼成した後、実施例1と全く同様にしてスラリー化し、ハニカム触媒(23)を得た。

$\text{Cu} (3.2) / \text{ZSM-5}$

【0050】比較例2

Ca成分を添加しない他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(24)を得た。

$\text{Cu} (5.0) - \text{P} (0.44) / \text{ZSM-5} (P/\text{Cu} = 0.18)$

【0051】比較例3

比較例1で得られた触媒粉末に、実施例1と全く同様な方法でCa成分を添加し、同様にしてハニカム触媒(25)を得た。

$\text{Cu} (3.2) - \text{Ca} (1.2) / \text{ZSM-5} (P/\text{Cu} = 0)$

【0052】比較例4

Pの添加量を1.73重量%とした他は、実施例4と全く同様にしてハニカム触媒(26)を得た。

$\text{Cu} (7.0) - \text{P} (1.73) - \text{Ca} (0.96) / \text{ZSM-5} (P/\text{Cu} = 0.51)$

【0053】比較例5

Caの添加量を4.3重量%とした他は、実施例1と全く同様にしてハニカム触媒(27)を得た。

$\text{Cu} (5.1) - \text{P} (0.44) - \text{Ca} (4.3) / \text{Z}$

SM-5 ($P/\text{Cu} = 0.18$)

【0054】比較例6

Pの添加量を0.51重量%とし、更にCuの担持量を15.4重量%とした他は、実施例4と全く同様にしてハニカム触媒(28)を得た。

$\text{Cu} (15.4) - \text{P} (0.51) - \text{Ca} (0.81) / \text{ZSM-5} (P/\text{Cu} = 0.068)$

【0055】試験例

上記実施例及び比較例で得られた触媒について、エンジンの実排ガスを下記条件で処理し、触媒の耐久性能を評価した。

【0056】活性評価条件

評価装置：常圧固定床流通式反応装置

触媒容量：0.05L (0.7Lサイズの触媒から切り出したもの)

ガス空間速度：約40,000h⁻¹

排気模擬ガス組成：

全炭化水素＝約2,000ppm (C1換算)

NO＝約400ppm

CO＝1,000ppm

O₂＝7.5%

CO₂＝12%

H₂O＝8.5%

N₂＝残部

急速耐久処理条件

触媒入口排気ガス温度：630℃

エンジン：日産自動車株式会社製V型8気筒4400ccエンジン使用

平均空燃比 (A/F)：約15 (燃料カットあり)

燃料：無鉛レギュラーガソリン

処理時間：30h

耐久試験後の触媒入口温度370℃における実施例及び比較例で得られた触媒のNO_x除去性能を表1に示す。

【0057】

【表1】

No.	触 媒	NO除去率(%)
1 実施例1	Cu(5.2)-P(0.42)-Ca(1.1)/ZSM-5	35
2 実施例2	Cu(4.2)-P(0.012)-Ca(0.32)/ZSM-5	23
3 実施例3	Cu(5.7)-P(0.83)-Ca(1.08)/ZSM-5	28
4 実施例4	Cu(6.9)-P(1.66)-Ca(1.01)/ZSM-5	26
5 実施例5	Cu(14.8)-P(0.54)-Ca(3.88)/ZSM-5	24
6 実施例6	Cu(5.4)-P(0.45)-Ca(0.012)/ZSM-5	29
7 実施例7	Cu(5.3)-P(0.41)-Mg(1.23)/ZSM-5	33
8 実施例8	Cu(4.8)-P(0.38)-Li(0.87)/ZSM-5	27
9 実施例9	Cu(4.8)-P(0.39)-Sr(1.1)/ZSM-5	30
10 実施例10	Cu(5.0)-P(0.38)-K(0.68)/ZSM-5	29
11 実施例11	Cu(5.1)-P(0.41)-Ba(0.12)/ZSM-5	27
12 実施例12	Cu(5.2)-P(0.40)-Cs(0.24)/ZSM-5	28
13 実施例13	Cu(5.0)-P(0.38)-Ce(1.43)/ZSM-5	31
14 実施例14	Cu(5.3)-P(0.38)-La(0.97)/ZSM-5	29
15 実施例15	Cu(5.4)-P(0.38)-Na(0.44)/ZSM-5	26
16 実施例16	Cu(5.3)-P(0.35)-Rb(0.32)/ZSM-5	25
17 実施例17	Cu(5.0)-P(0.4)-Ca(0.31)Mg(0.2)/ZSM-5	37
18 実施例18	Cu(4.6)-P(0.35)-Ca(0.25)Mg(0.17)Sr(0.12)/ZSM-5	34
19 実施例19	Cu(4.5)-P(0.32)-Ca(0.25)Mg(0.22)Ba(0.07)/ZSM-5	32
20 実施例20	Cu(5.0)-P(0.41)-Ca(0.22)Mg(0.27)Cs(0.11)/ZSM-5	35
21 実施例21	Cu(5.1)-P(0.38)-Ca(0.28)Mg(0.2)La(0.30)/ZSM-5	35
22 実施例22	Cu(5.5)-P(0.44)-Ca(0.9)/モルデナイト	28
23 比較例1	Cu(3.2)/ZSM-5	13
24 比較例2	Cu(5.0)-P(0.44)/ZSM-5	10
25 比較例3	Cu(3.2)-Ca(1.2)/ZSM-5	15
26 比較例4	Cu(7.0)-P(1.73)-Ca(0.98)/ZSM-5	16
27 比較例5	Cu(5.1)-P(0.44)-Ca(4.3)/ZSM-5	12
28 比較例6	Cu(15.4)-P(0.51)-Ca(0.81)/ZSM-5	17

【0058】表1の結果から、本発明の触媒は600℃を超える温度での急速耐久処理後も高いNO_x除去活性を維持しており、耐熱性や耐久性に優れていることが判る。また、触媒中のCa成分の含有量が0.32～1.1重量%の範囲で、P成分の含有量を代えた場合のNO_x除去率をみると、P成分が0.01重量%以上でその効果が現れ、0.4～0.9重量%の範囲で大きな効果が得られるが、1.7重量%を超えるとむしろ逆効果となることが判る。

【0059】更に、触媒中のCa成分の含有量を代えた場合のNO_x除去率をみると、Ca成分が0.01重量%以上で効果が現れ、0.3～3.0重量%で明確な効

果が得られるが、4.0重量%を超えるとむしろ逆効果になることが判る。Ca、Mg、Sr等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属成分は2成分や3成分等の多成分を共存させても悪影響は特に認められず、同等の効果が得られる。

【0060】

【発明の効果】本発明の排ガス浄化用触媒は、リーン・バーンエンジン排気ガスのような酸素を多く含む排気ガス中のNO_xを効率良く浄化することができると共に、600℃以上の温度であっても長時間使用可能な耐熱性や耐久性を有しているので、環境汚染が極めて少なく、燃費の良い自動車を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 勝野 尚
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 赤間 弘
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 増田 剛司
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 金坂 浩行
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
自動車株式会社内

Partial translation of JP-A-7-289910

(54) Title of the Invention: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GASES

(43) Date of publication of application: November 7, 1995

5 (21) Application number: 6-92033

(22) Date of filing: April 28, 1994

(71) Applicant: Idemitsu Kosan K.K. and Nissan Jidosha K.K.

(72) Inventor: Yasuhide KARINO, Yoshimi KAWASHIMA and others

10 [0001]

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to a catalyst for purifying exhaust gases, in particular relates to a catalyst for purifying exhaust gases which operates effectively even in lean burn area of air fuel ratio regarding internal combustion engines such as an automobile engine, and is superior in heat resistance and durability even if used at high temperatures for a long period.

[0018]

20 A crystalline aluminosilicate to be used in the present invention includes zeolite, which can be appropriately selected from known zeolites, and pentasil of which is particularly useful. As examples of these zeolites, for instance, mordenite, ferrierite, ZSM-5, ZSM-11 can be cited. Among these, it is preferable for SiO₂/Al₂O₃ molar ratio to be in the range of 20 to 60. If the molar ratio is less than 20, the aluminum therein will be liable to leave therefrom, and durability of the catalyst is worse because its thermal stability is not sufficient. On the other hand, if the molar ratio exceeds 60, its catalytic activity will be insufficient since only small amounts of the active metal components are

25

30

deposited on the zeolite. In addition, by hydrothermal reaction and re-synthesis, zeolite can be improved in crystal property and stability to produce a catalyst with high durability.

5 [0021]

An amount of copper to be deposited to zeolite is in the range of 4 to 15% by weight based on the weight of crystalline aluminosilicate in which adsorbed water is omitted. If the amount is less than 4% by weight, the amount of the active component will
10 be insufficient. On the other hand, if the amount exceeds 15% by weight, an amount of CuO, which overflows pores of the catalyst surface, will be too much, and the pores of zeolite may be closed.
[0022]

Copper acetate, copper nitrate, copper chloride and copper
15 ammine complex salt can be used as the copper source and may be deposited by means of known process, such as ion exchange and impregnation processes. Deposition order of metal components of Cu, P, Ca, Mg, and Sr components to zeolite is not restricted, and several kinds thereof may be added simultaneously.

20 [0023]

Shape of the catalyst of the present invention is not restricted, but honeycomb shape may be used preferably. Catalytic powder is coated on the honeycomb support. As materials of the honeycomb support, cordierite material is generally used and a
25 honeycomb made of metal material can be used. By selecting honeycomb shape for the catalyst, contact area of catalysts with exhaust gases can be enlarged, pressure drop can be suppressed, and it is very useful for automobiles.

[0024]

30 [Examples] Now the present invention will be explained in detail

with reference to examples, but the invention will be not restricted to these examples.

[0025] EXAMPLE 1

A H type ZSM-5 powder having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of about
5 30 was immersed with an aqueous solution containing orthophosphoric acid (H_3PO_4) to deposit 0.42% by weight of the P component on the zeolite powder in which absorbed water is omitted. The resultant the P component-deposited zeolite powder was added into and mixed with an aqueous copper acetate solution to deposit the Cu component
10 thereon by means of ion exchange process, and dried at 120°C for over 8 hours. The resultant dried powder was immersed with an aqueous calcium acetate solution to deposit 1.1% by weight of Ca on the zeolite in which absorbed water is omitted, and dried at 150°C for over 8 hours.

15 [0026]

The obtained powder was calcined in air at 500°C using an electric furnace for 2 hours to produce a ZSM-5 catalyst powder containing Cu, P and Ca components. The amount of Cu (reduced as Cu) in the catalyst is 5.2% by weight. This catalyst is
20 represented by $\text{Cu}(5.2)-\text{P}(0.42)-\text{Ca}(1.1)/\text{ZSM-5}(\text{P}/\text{Cu}=0.17)$.

[0027]

This catalyst powder (2250 g), 1250 g of silica sol (solid content: 20%) and 1500 g of water were added in a ball mil pot, and pulverized for 4 hours to form a slurry. This slurry was coated
25 to a honeycomb support made of cordierite (Volume: 0.7L) with passages of about 300 pieces per square inch of the cross section. The honeycomb coated with the slurry was dried at 120°C for one hour using a hot air drier, and calcined at 400°C for one hour to produce a catalyst (1) for Example 1. The deposited catalyst
30 powder on the honeycomb support was 170g/L.

[0030] Example 4

The procedure of Example 1 was repeated, except that an addition amount of P was 1.66% by weight, Cu and Ca components
 5 were deposited on a zeolite and then the zeolite was immersed with an aqueous copper acetate solution to deposit the copper component at 6.9% by weight, and finally a honeycomb catalyst (4) was obtained.
 Cu(6.9)-P(1.66)-Ca(1.01)/ZSM-5(P/Cu=0.49).

[0031] Example 5

10 The procedure of Example 4 was repeated, except that an addition amount of P was 0.54% by weight, and Cu and Ca components were deposited on a zeolite to produce a honeycomb catalyst (5). In this example, the deposited amount of Cu was 14.8% by weight, and that of Ca 3.89% by weight.

15 Cu(14.8)-P(0.54)-Ca(3.89)/ZSM-5(P/Cu=0.075)

[0056] Conditions for activity test

Equipment: Atmospheric, static bed flow type reactor

Catalyst volume: 0.05L (cut from a 0.7L size catalyst)

20 Gas Space Velocity: About 40,000h⁻¹

Composition for model exhaust gas:

Total hydrocarbon = About 2,000 ppm (reduced as C1)

NO = About 400 ppm

CO = 1,000 ppm

25 O₂ = 7.5%

CO₂ = 12%

H₂O = 8.5%

N₂ = Balance

Condition for rapid aging treatment

30 Exhaust gas temperature at catalyst inlet: 630°C

Engine: Engine (V type, 8 cylinder, 4400 cc, available from Nissan Jidosha K.K.)

Average air/fuel (A/F): About 15 (sometimes fuel is cut)

Fuel: Unleaded regular gasoline

5 Treating time: 30 h

NOx removal performances at the catalyst inlet temperature of 370°C after aging for catalysts in accordance with examples and comparative Examples are shown in Table 1.